

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-236841

(43)Date of publication of application : 16.10.1987

(51)Int.Cl. C08L 9/02
C08L 27/16
C08L 33/08

(21)Application number : 61-079452

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 07.04.1986

(72)Inventor : TAKEMURA YASUHIKO
ZEN SHINICHIRO
MIYABAYASHI TOSHIO
FUJII EIICHI

(54) RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. having excellent resistance to (sour) gasoline, (sour) gasohol and cold, tensile strength and extrudability, consisting of a vinylidene fluoride resin, a specified rubber and a plasticizer.

CONSTITUTION: 100pts.wt. polymer compsn. consisting of a vinylidene fluoride resin (A) having a degree of polymn. of 100W100,000 and a vinylidene fluoride content of not lower than 90mol% (e.g., a vinylidene fluoride/hexafluoropropene copolymer), at least one rubber (B) selected from the group consisting of acrylic rubber having a Mooney viscosity ML1+4 (100°C) of 20W120 and α,β -unsaturated nitrile/conjugated diene rubber copolymers (or hydrogenated derivatives products) having a Mooney viscosity of 20W150 and a degree of hydrogenation of not lower than 10% and other blendable polymer (C) (e.g., chloroprene rubber) in a weight ratio of A to B + C of 5/95W60/40 and B to C of 100/0W50/50, is blended with 3W40pts.wt. at least one plasticizer (D) selected from the group consisting of adipic acid derivatives, phosphoric acid derivatives and polyether ester compds.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

④ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A) 昭62-236841

③ Int.Cl. ¹	識別記号	序内整理番号	④ 公開 昭和62年(1987)10月16日
C 08 L 9/02	LBJ	6770-4J	
27/18	LGC	7602-4J	
33/08	LJD	7167-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全 18 頁)

⑤ 発明の名称 ゴム組成物

⑥ 特 願 昭61-79452

⑦ 出 願 昭61(1986)4月7日

⑧ 発明者 竹村 崇彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑨ 発明者 藤 信一郎 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑩ 発明者 宮林 健男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑪ 発明者 藤井 栄一 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑫ 出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

明細書

1. 発明の名称

ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

① (I) フッ化ビニリデン樹脂

(I) アクリル系ゴム、 α -メチル不飽和ニトリー
ル-共役ジエン共重合体ゴムおよびその
水溶化物から選ばれた少くとも1種のゴ
ム。

(II) その他のアレンド可逆な重合体を含有し、
(I) / (I (II)) + (II) の質量比が
5 / 95 ~ 80 / 20 かつ (II) / (I
(II)) の質量比が 100 / 0 ~ 50 / 50
よりなる重合体由成物 100 質量部に対
し可逆第3 ~ 40 重合部含有することを
特徴とする加硫可逆なゴム組成物。

② 可鍛剤がリン酸鉄塩体化合物、アジピン酸鉄塩
体化合物、ポリエステル系化合物、ポリエーテル
系化合物、ポリエーテル・エスケル系化合物から
選ばれた少くとも1種である特許請求の範囲第1

項記載のゴム組成物。

③ 可鍛剤がリン酸鉄塩体化合物、アジピン酸鉄塩
体化合物から選ばれた少くとも1種である特許請
求の範囲第1項記載のゴム組成物。

④ (II) のゴムがアクリル系ゴムおよび/又は、
ア不飽和ニトリー-共役ジエン系共重合体ゴムの
水溶化物である特許請求の範囲第1項記載のゴム
組成物。

3. 発明の詳細な説明

4. 製造上の利用分野

本発明は、耐熱性、耐ガソリン性、耐ガソリ
ン性、耐ワーガソリン性、耐ワーガソリホール
性、耐ガソリン性と耐寒性のバランスにすぐれ、
さらに優れた押出し加工性を有する加硫可能なゴ
ム組成物に関する。

5. 従来の技術

近年、自動車において、耐ガソリン性ゴムから
なる部品の使用される範囲は、燃焼ガス抑制封
着や、性能向上を目的としたエンジンなどの改良
の結果、ますます高燃となる傾向にあり、耐熱性

特開昭62-236841(2)

に優れた耐ガソリン性(油)性ゴムが求められている。さらにガソリンが酸化されてサワーガソリン(ガソリンが酸化されてペーオキサイドを含むガソリンのことを言う。詳しくはA.Herssant:Bell and Plastic News June 26 (1978)に記載されている)が発生し、ゴムを劣化させるという問題が生じている。

さらに世界的な原油価格の高騰により、ガソリンにアルコールを混合することが試みられるようになってきた。

このアルコール混合ガソリン(ガソホール)も、通常のガソリン同様に酸化されて、サワーガソールが発生するという問題がある。

従来、耐ガソリン性ゴムとして、ブタジエン-アクリロニトリルゴムが、ホース、ガスケット、O-リング、パッキン、オイルシールなどの用途に広く使用されている。

c. 発明が解決しようとする問題点

しかしながら、ブタジエン-アクリロニトリルゴムは、耐熱性が劣り、さらに耐サワーガソリン

性も不充分であるため、鉛鉄のように高温でガソリンと接触する環境において充分な耐熱性を有するゴム等品を得ることは困難である。

これを改良する方法として、ブタジエン-アクリロニトリルゴムとヨリ軽化ビニルとのブレンド物を使用することによって、耐サワーガソリン性、耐オゾン性の改良を行なうことが知られている(特開昭55-38833号公報)、これによる耐熱性が改良されず、さらに耐ガソール性も充分とはいえない。

またブタジエン-アクリロニトリルゴムの水溶化を行なうことにより、耐サワーガソリン性、耐熱性の改良を行なうことが知られている(特開昭57-78138)。これによると、延伸永久型が悪くなり、また耐熱性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソール性も充分とはいえない。

また、耐油性、耐熱性、耐オゾン性に優れた材料としてアクリル系ゴムが使用されているが、かかるゴムは、耐ガソリン性、耐ガソール性、耐サワーガソリン性において劣り、最近要求される

3

4

自動車のエンジン周りに求められる材料としては不適当であり、この改良が求められている。

例えばこのような改良手段として、アクリル系ゴムとフッ化ビニリデン系ゴムの混合物からなる組成物が提案されているが、かかる組成物ではまだ耐ガソリン性、耐ガソール性、耐サワーガソリン性の改良効果が小さいものである。

d. 問題点を解決するための手段

本発明者らは、耐熱性、耐ガソリン性、耐ガソール性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソール性に優れ、さらにすぐれた押出し加工性を有するゴム材料を得るべく検討した結果、(I) フッ化ビニリデン樹脂および(II) アクリル系ゴム、(III) 不飽和エトリアー共焼クエン系共重合体ゴムおよびその水溶化物から選ばれた少なくとも1種のゴムを基材成分として含有する混合体組成物と可塑剤3~40重量部とからなるゴム組成物が、耐熱性、耐ガソリン性、耐サワーガソリン性に優れるのみならず、新しい要求性能である耐ガソール性、耐サワーガソール性にも優

れ、さらに良好な引っ張り強さ、伸びおよび耐ガソリン性と耐寒性のバランスを有し、押出し加工性も優れることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、

(I) フッ化ビニリデン樹脂、
(II) アクリル性ゴム、(III) 不飽和エトリアー共焼クエン系共重合体ゴムおよびその水溶化物から選ばれた少なくとも1種のゴム、
(IV) その他のブレンド可能な組合体を含有し、
(I) / (IV) + (II) の重量比が5/95~60/40かつ(IV) / (II) の重量比が100/0~50/50である重合体組成物100重量部に対し、可塑剤3~40重量部含有することを特徴とする加硫可能なゴム組成物を提供する。

本発明に使用されるフッ化ビニリデン樹脂(I)は、ヨリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロパン、ベンタフルオロプロパン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ビ

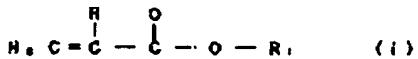
5

6

特開昭62-236841(3)

ニルフルオライド、バーフルオロ(メチルビニルエーテル)、バーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、酢酸ビニル、エチレン、アロビレン、ブタジエン、ステレンもしくはアクリル酸エステルなどの1種または2種以上の共重合体であり、かつフッ化ビニリデン含量は、90モル%以上、好ましくは95モル%以上である。フッ化ビニリデン含量が90モル%未満のフッ化ビニリデン樹脂では、耐ガソリン性、耐ガソノール性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソノール性の点で、好ましくない。なおフッ化ビニリデン樹脂の混含度は、特に制限されないが、好ましくは混含度100～100,000のものが用いられる。

本発明に用いられるアクリル酸ゴムは、(A)、アクリル酸アルキルエステルおよび/またはアクリル酸アルコキシ置換エステル化合物(B)架橋性モノマーおよび(C)前記(A)、(B)と共に重合可能な他のエチレン性不飽和化合物成分とかなるが、前記(A)成分のアクリル酸アルキルエステルは、下記一般式(I)

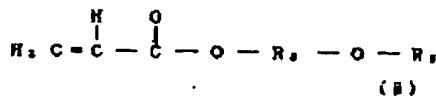


(ここで、R₁は直鎖数1～18のアルキル基あるいはシアノアルキル基を示す)で表されるものであり、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ローブロピルアクリレート、ローブテルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ローヘキシルアクリレート、2-メチルベンチルアクリレート、ヌオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-デシルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、n-オクタデシルアクリレート、1-シアノメチルアクリレート、1-シアノエチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、1-シアノブロピルアクリレート、2-シアノブロピルアクリレート、3-シアノブロピルアクリレート、4-シアノブチルアクリレート、6-シアノヘキシルアクリレート、2-ヌチル-6-シアノヘキシルアクリレート、8-シアノオクチルアクリレートなどが挙げ

7

られ、特に好ましくはメチルアクリレート、エチルアクリレート、ローブロピルアクリレート、ローブテルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、3-シアノブロピルアクリレート、4-シアノブチルアクリレートである。

前記(A)の成分のアクリル酸アルコキシ置換アルキルエステルとしては、下記一般式(B)



(ここで、R₂、R₃は同一または異なっていてもよく、直鎖数1～18のアルキル基を示す)で表されるものであり、例えば2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-(ローブロボキシ)エチルアクリレート、2-(ローブトキシ)エチルアクリレート、2-メトキシブロピルアクリレート、3-エトキシブロピルアクリレート、2-(ローブロボキシ)ブロピルアクリレート、2-(ローブトキシ)ブロピルアクリレートなどが挙げられ、好ましくは2

8

-エトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレートであり、特に好ましくは2-メトキシエチルアクリレートである。

前記(B)成分である架橋性モノマーは、共重合することによって、得られる共重合体に架橋構造を導入することが可能な单體であり、例えばジエン系化合物、ビヒドロジシクロベンタジエン系化合物有(メタ)アクリル酸エステル、エボキシ化合物有エチレン性不饱和化合物、活性ヘロゲン化合物有エチレン性不饱和化合物、カルボキシル化合物有エチレン性不饱和化合物および活性水素化合物有エチレン性不饱和化合物の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を挙げることができる。

かかる(B)成分の架橋性モノマーのうち、ジエン系化合物として、例えばアルキリデンノルボルネン、アルケニルノルボルネン、ジシクロベンタジエン、メチルシクロベンタジエンおよびそのダイマーなどの非共役ジエン類、ブタジエン、イソブリエンなどの共役ジエン類が挙げられるが、アルキリデンノルボルネン、アルケニルノルボルネ

9

10

特開昭62-236841(4)

ン、ジクロベンタジエン、メチルシクロベンタジエンおよびそのダイマーよりなる群から選ばれた群共役ジエンであることが望ましい。

また、前記(B)成分の既得性モノマーのうち、ジヒドロジシクロベンタジエニル基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、ジヒドロジシクロベンタジエニル(メタ)アクリレート、ジヒドロジシクロベンタジエニルオキシエチル(メタ)アクリレートが好ましい。

更にまた、前記(B)成分の化合物のうち、エボキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートが好ましい。

更にまた、前記(B)成分の化合物のうち、活性ヘロゲン含有エチレン性不飽和化合物としては、ビニルベンジルクロリド、ビニルベンジルブロミド、2-クロルエチルビニルエーテル、ビニルクロラルアセテート、ビニルクロルブロピオネート、アリルクロラルアセテート、アリルクロルブロピオネート、2-クロルエチルアクリレート、

2-クロルエチルメタクリレート、クロルメチルビニルケトン、2-クロルアセトキシメチル-6-ノルボルネンなどが挙げられるが、このうち、ビニルクロラルアセテート、2-クロルエチルビニルズーチル、ビニルベンジルクロリド、2-クロルエチルメタクリレート、2-クロルエチルアクリレートが好ましい。

更にまた、前記(B)成分の化合物のうち、カルボキシル基含有エチレン性不飽和化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-ベンテン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

更にまた、活性水素含有エチレン性不飽和化合物としては、アクリラルアミド、メタアクリラルアミド、4-メチロールアクリラルアミドなどのビニルアミド、ブリルシアノアセテートなどが挙げられる。

前記(C)成分の他のエチレン性不飽和化合物としては、必要に応じ種々の化合物を使用することができますが、その例としては、アクリル酸、メ

11

12

タクリル酸、クロトン酸、2-ベンテン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有化合物、1, 1-ジヒドロペルフルオロエチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジヒドロペルフルオロブロピル(メタ)アクリレート、1, 1, 5-トリヒドロペルフルオロヘキシル(メタ)アクリレート、1, 1, 2, 3-テトラヒドロペルフルオロブロピル(メタ)アクリレート、1, 1, 7-トリヒドロペルフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジヒドロペルフルオロオクチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジヒドロペルフルオロデシル(メタ)アクリレートなどの含沸点アクリル酸エステル、1-ヒドロキシブロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有化合物、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの第3級アミノ含有單體体、メチルメタクリレート、オクタデルメタクリレートなどのメタク

リレート、メチルビニルケトンのようなアルキルビニルケトン、ビニルエチルエーテル、アリルメチルエーテルなどのビニルおよびアリルエーテル、スチレン、4-メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのビニルエトリル、ステレン、プロピレン、極化ビニル、極化ビエリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、降酸ビニル、アルキルフマレートなどが挙げられる。

この中でアクリロニトリル、エチレン、極酸ビニルが好ましく、特にアクリロニトリルが好ましい。

なお、(A)成分と(C)成分との好ましい組合せは、(A)成分のアクリル酸アルキルエスチルおよび/またはアクリル酸アルコキシ酸アルキルエスチル化合物が、メチルアクリレート、エチルアクリレートおよびメチルメタクリレートの群から選ばれた少なくとも1種の化合物であり、(C)成分の他のエチレン性不飽和化合物

13

14

特開昭62-236801(5)

物がアクリロニトリルである。

本発明のアクリル系ゴムにおける (A)、(B) および (C) 成分の組成比率は、(A) 成分 30~94.9 重量%、(B) 成分 0.1~1.0 重量% および (C) 成分 0~69.9 重量% である(ただし、(A)+(B)+(C)=100 重量%)。

前記 (A) 成分が 30 重量%未満では、引っ張り強さ、伸びなどの機械的性が安らかでない。好ましくは 50 重量%以上であり、特に好ましくは 70 重量%以上である。

また、前記 (B) 成分が 0.1 重量%未満では、製品に長時間を要し、一方 1.0 重量%を超えるとゴムが固くなり架橋ゴムの伸びが低下して好ましくない。好ましくは 1~7 重量%であり、特に好ましくは 2~5 重量%である。

更に、前記 (C) 成分は、70 重量%以上では (A) 成分が少くなりすぎ好ましくない。

前記アクリル系ゴムは、通常のラジカル混合触媒を用いた乳化混合により製造することができる。なお、アクリル系ゴムのムーニー粘度は特に制限

されないが好ましくは 60~(100%) 20

~120 のものが用いられる。

本発明に用いられる、 β -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴム(以下エトリルゴムと略すことがある。)は (D) α 、 β -不飽和ニトリル化合物、(B) 共役ジエン化合物および (F) 前記 (D)、(E) と共重合可能な他のエチレン性不飽和化合物成分からなるが前記 (D) 成分の α 、 β -不飽和ニトリルの具体例としては、アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -フルオロアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、などがあるが、この中でも特にアクリロニトリルが好ましい。

前記 (B) 成分である共役ジエンとしては、ブタジエン-1、3、2-クロロブタジエン-1、3、2-メチルブタジエン-1、3、などがあるが、この中でも特にブタジエン-1、3 が好ましい。

前記 (F) 成分としては、必要に応じ他の化合物を使用することができるが、その例としては、

15

メチルアクリレート、エチルアクリレート、 α -ブロビルアクリレート、 α -ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ローベンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、 α -ヘキシルアクリレート、2-メチルベンチルアクリレート、 α -オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ローデシルアクリレート、 α -ドデシルアクリレート、 α -オクタデシルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、3-(ローブロモキシ)エカルアクリレート、3-(エーブロモキシ)エカルアクリレート、3-(エーブロモキシ)エカルアクリレート、3-(エーブロモキシ)エカルアクリレート、3-(エーブロモキシ)エカルアクリレートなどのアクリル酸アルコキシ酸アルキルエステル、メチルメタクリレート、オクタルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル、メチルビニルケトンのようなアルキルビニルケトン、ビニルエチルエーテル、アリルメチルエーテルなどのビ

16

ルおよびアリルエーテル、ステレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-エーベンテン酸、マレイン酸、フマル酸、イクコン酸などのカルボキシル基含有化合物、1,1-ジヒドロペルフルオロエチル、(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロペルフルオロアロビル(メタ)アクリレート、1,1,5-トリヒドロペルフルオロヘキシル(メタ)アクリレート、1,1,2,2-テトラヒドロペルフルオロアロビル(メタ)アクリレート、1,1,1-トリヒドロペルフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロペルフルオロオクタデル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロペルフルオロデシル(メタ)アクリレートなどの合フタ酸アクリル酸エステル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートなどのエボキシ基含有化合物、ビニルベンジルクロリド、ビニルベンジルプロミド、2-クロルズチルビニルエーテル、ビニルクロル

17

18

特開昭62-236841(B)

アセテート、ビニルクロルプロピオホート、アリルクロロアセテート、アリルクロルプロピオホート、2-クロロエチルアクリレート、2-クロルエチルメタクリレート、クロルメチルビニルケトン、2-クロロアセトキシメチル-5-ノルボルネンなどの活性ヘロゲン含有化合物、1-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有化合物、(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの三級アミノ基含有化合物、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのビニルアミドおよびエチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、塩酸ビニル、アルキルワマレートなどが挙げられる。この中でも特に(メタ)アクリル酸エスチルが好ましい。

本発明の々、 β 不飽和ニトリル-共役ジエン系

共重合ゴムにおける(D)、(E)、および(F)成分の組成比率は、(D)成分10~60重量%、(E)成分15~90重量%および(F)成分0~15重量%である(ただし、(D)+(E)+(F)=100重量%)。

前記(D)成分が10重量%未満では、組成物の耐候性が悪化し好ましくない。また前記(D)成分が60重量%以上では、組成物の加工性が悪化し好ましくない。好ましくは20~50重量%である。前記(E)成分が15重量%未満では、組成物の耐候性が悪化し好ましくない。好ましくは80重量%以上、特に好ましくは50重量%以上である。

さらに前記(F)成分は、7.5重量%を超えると、(D)、(E)成分が少なくなりすぎ好ましくない。好ましくは25重量%以下である。

前記 β 不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合ゴムは、通常のラジカル重合触媒を用いた乳化重合により製造することができる。

それらの水素化物は、 α 、 β 不飽和ニトリル-

19

20

共役ジエン系共重合ゴムの水素化物であり、組合体連鎖において共役ジエン単位部分の水素化度は10%以上、好ましくは30%以上、特に好ましくは50%以上である。

前記水素化物は、重合度あるいは接液量で製造されるエトリルゴムを通常の方法(例えば特公昭45-39275、特開昭50-71681、GB2078023などに記載された方法)によって該ゴム中の共役ジエン単位部分を水素化したものである。

本発明の組成物は、エトリルゴムの水素化物を使用した場合、ニトリルゴムに比べて耐寒性、耐熱性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソノール性に優れる。なお α 、 β 不飽和ニトリル-共役ジエン系ゴムおよびその水素化物のムーニー粘度は特に制限されないが、好ましくはMし。(10~90)20~150のものが用いられる。

本発明に用いられるその他のブレンド可能な組合体(D)としては、直链で線状でも環状でもよく(例えばクロロブレンゴム、ヒドリンゴム、クロ

ロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、シリコーンゴム、エチレン-プロピレン-(ジェン)ゴム、ステレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、イリブレンゴム、天然ゴム、乳液ゴム、などのゴム類、およびフェノール樹脂、メラミン樹脂、エチア樹脂、不飽和ポリエチル樹脂、エポキシ樹脂、アリル樹脂、シリコーン樹脂などの熱硬化性樹脂、またはポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエスチル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂などの熱可塑性樹脂類があげられる。

これらの1種または2種以上の組合物を用いてよい。特にポリ塩化ビニル、フッ素ゴム、ヒドリンゴムが好ましい。

本発明において、(I)フッ化ビニリデン樹脂に対する(II)アクリル系ゴム、 α 、 β 不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合ゴムおよびその水素化物から選ばれた少なくとも1種のゴム、およ

21

22

-312-

特開昭62-236841(C)

び（Ⅲ）その他のブレンド可能な重合体の重量比、即ち（Ⅰ）／（Ⅱ）+（Ⅲ）は、5／95～60／40、好ましくは10／90～50／50である。（Ⅰ）フッ化ビニリデン樹脂が5重量部未満では耐ガソノール性、耐サワーガソノール性、耐熱性改良の効果が見られず、好ましくは10重量部以上である。組成物中のフッ化ビニリデン樹脂（Ⅰ）の量が増えるに従って、加工性が悪くなり、またコストが上昇するので使用量の上限はおのずと決まり、通常80重量部以下、好ましくは50重量部以下特に好ましくは40重量部以下である。

本発明の組成物中の（Ⅰ）／（Ⅱ）+（Ⅲ）の割合は、使用目的、要求性能に応じて前記の範囲内で適宜決定することができる。

本発明において（Ⅱ）ゴムに割するその他のブレンド可能な重合体の重量比、即ち（Ⅱ）／（Ⅲ）は100／0～50／50特に好ましくは100／0～70／30である。この範囲内で使用目的、要求性能に応じて適宜決定することができる。

23

タル酸誘導体化合物、ジイソオクチルイソフタレートなどのイソフタル酸誘導体化合物、ジ-（2-エチルヘキシル）ケトラヒドロフタレートなどのケトラヒドロフタル酸誘導体化合物、ジ-（2-エチルヘキシル）アジベート、ジ-（ブトキシ・エトキシ・エチル）アジベート、ブチルジグリコールアジベートなどのアジピン酸誘導体化合物、ジ-（2-エチルヘキシル）アゼレートなどのアゼライン酸誘導体化合物、ジ-（2-エチルヘキシル）セバケート、ジ-（ブトキシ・エトキシ・エチル）セバケートなどのセバシン酸誘導体化合物、ジエチレンジグリコール・モノラウレートなどの固形脂肪誘導体化合物、トリプトキシエチルホスフェート、トリ-（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリフェニル・ホスフェートなどのリン酸誘導体化合物、ジブチルメチレンビス・オクタドリコレートなどのグリコール誘導体化合物、グリセリン誘導体化合物、エボキシ誘導体化合物などの他の、重合系可塑剤としてポリエステル系化合物、ポリエーテル系化合物、ポリエーテル・メスチル系化合物などが別示され

（Ⅱ）のブレンド比が50%をこえると、（Ⅲ）成分が少なくなってしまうので本発明の効果がえられない。

本発明の組合体組成物の組合方法は特に制限はないが、例えば次のような方法を用いることができる。

（イ）フッ化ビニリデン樹脂（Ⅰ）とゴム（Ⅱ）および、その他の重合体（Ⅲ）とをロール、バンパリー・キサー、インター・キサーなどの混合機を用いて混合する方法。

（ロ）フッ化ビニリデン樹脂（Ⅰ）とゴム（Ⅱ）その他の重合体（Ⅲ）とをそれぞれラッシュ式または懸垂式で混合した後、練団処理して均沈せしめる方法、または

（ハ）前記（イ）と（ロ）とを併用する方法などが挙げられる。

本発明に用いる可塑剤としては、ジエチルフタレート、ジ-（2-エチルヘキシル）フタレート、ジブチルフタレート、ジ-（ブトキシ・エトキシ・エチル）フタレート、ジメチルシクロヘキシルフタレートなどのア

24

る。

このうち、アジピン酸誘導体化合物、リン酸誘導体化合物、重合系可塑剤のポリエステル系化合物、ポリエーテル系化合物、ポリエーテル・エステル系化合物が好ましく、とりわけアジピン酸誘導体化合物、リン酸誘導体化合物、ポリエーテル・エステル系化合物が好ましい。これらの可塑剤を用いることによりブリードをずに耐寒性改良効果がみられ、押出し加工性も良好である。

またこれら可塑剤の中でも、トリプトキシエチルホスフェートなどのリン酸エステル誘導体化合物、ジ-（ブトキシ・エトキシ・エチル）アジピン酸エステル誘導体化合物を用いた場合、可塑剤のブリードがなく耐寒性を改良する効果が大きく特に好ましい。

本発明に用いる可塑剤の量としては、3重量部未満では耐寒性、押出し加工性改良効果及び耐圧縮効果がみられず、40重量部以上では可塑剤のブリードなどがおこり問題である。好ましくは3重量部以上16重量部以下である。

25

26

特開昭62-296841(6)

可塑剤の混合方法は特に制限されないが、例えば次のような方法を用いることができる。

- 1) フッ化ビニリデン樹脂(1)にロール、インタークサーなどの混合機を用いて混合する方法
- 2) フッ化ビニリデン樹脂(1)とゴム(2)および、その他の混合体(3)とを混合した混合体組成物にロール、インタークサーなどの混合機を用いて混合する方法。
- 3) 機械剤、充氣剤、膨脹剤、安定剤などの配合混和と同時にロール、パンパリーミキサー、インタークサーなどの混合機を用いて混合体組成物と混合する方法があげられる。

本発明の加硫ゴム組成物には、通常の配合剤としては補強剤、充氣剤、顔料剤、軟化剤、安定剤などを配合することができる。

補強剤としてはカーボンブラックの他に通常の白色充填剤も使用でき、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリンクレー、バイロフィライトクレーなどのけい酸アルミニウム、タルク、マイカなどのけい酸マグネシウム、けい酸カルシ

ウム、水酸化アルミニウム、けい酸バリウム、硫酸バリウムなどが使用できる。

これらの配合剤は予めゴム(2)に配合した後、フッ化ビニリデン樹脂(1)と前記(イ)、(ロ)、(ハ)の何れかの方法で混合することもでき、ゴム(2)とフッ化ビニリデン樹脂(1)とを混合した後、配合することもできる。

本発明のゴム組成物は、好適な加硫剤を配合することにより、通常の製造方法によって容易に製造物が得られる。

前記製造剤としては、ゴム(2)中の架橋に利用される官能基の種類に応じて、好適な化合物を選択することができる。

例えばジエン系化合物や、ジヒドロジシクロベントジエニル基含有(メタ)アクリル酸エチルを共配合して、炭素-炭素二重結合を導入した場合には、酸質、チウラム系などのいわゆる加硫剤や、有機過酸化物などの一般のジエン系ゴム(ステレノーブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴムなど)に使用され

27

28

る加硫剤を好適に使用することができる。

また、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物を共重合してエポキシ基をゴム中に導入した場合には、ポリアミンカーバメイト類、有機カルボン酸アンモニウム類、ジオカルバミン酸類、有機カルボン酸アルカリ金属類と成膜化合物を組み合わせたものなどを使用することができる。

更に、活性ハロゲン含有エチレン性不飽和化合物を共重合して活性ハロゲン基を導入した場合には、ポリアミンカーバメイト類、有機カルボン酸アンモニウム類、有機カルボン酸アルカリ金属類と成膜化合物を組み合わせたものなどを好適に使用することができる。

更にまた、ゴム(2)中にカルボキシル基含有エチレン性不飽和化合物を共重合してカルボキシル基を導入した場合には、有機アミン化合物、多価金属塩などと好適に使用することができる。ゴム(2)が、カ不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体ゴムおよびその水素化物の場合の解説に際しては、酸質、チウラム系などのいわゆる加硫

剤や有機過酸化物などの一般のジエン系ゴム(イソブレンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴムなど)に使用される加硫剤を好適に使用することができる。

本発明のゴム組成物は、耐ガソリン性、耐サワーガソリン性、耐熱性に優れ、さらに耐しい要求性能である耐ガリホール性、耐サウーガリホール性にも優れ、また良好な引っ張り強さ、伸び、耐寒性を有し、また押出し加工性も良好なため、自動車の燃料系ホースをはじめとして、燃料油、作動油、潤滑油などに接触する各種ホース類、ダイヤフラム類、マスケット、ローリング、オイルシールなどの各種シール材、また製紙用、被膜用、印刷用、製紙用、染色用などの耐油性、耐溶剤性を必要とする各種ロールあるいは伝動ベルト、コンベアベルト、タイミングベルト、チューンテンショナー、オイルダンパーなどに使用することができる。

とくに耐サウーガソリン性、耐サワーガリホール性および押出し加工性に優れるという特徴を活

29

30

-314-

特開昭62-236861(3)

かして自動車の燃料系ホース用ゴムとして好適に使用することができる。

4. 実施例

以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り、これら実施例に制約されるものではない。

実施例1～3における比較例1～4

表-1に示した配合处方を用いて、表-3に示したフッ化ビニリデン樹脂(1)とゴム(2)とのブレンド成形物の各試料について、ベンツリーミキサーにて配合を行なった。得られた配合物を表-2に示したプレスキュー-条件に従いアレスキューした。

得られた型箱ゴムの特性を、下記に示す方法にて評価を行ない、結果を表-3に示した。

引張強さ、伸び、硬さはJIS K 6301の引張試験に準じて測定した。

耐ガソリン性、耐ガソニール性はJIS K 6301の接着性試験に準じ、表-3に示した条件で測定した。

耐熱性はJIS K 6301の老化試験の空気加熱老化試験に準じ、表-3に示した条件で測定した。

耐寒性はJIS K 6301の低温衝撃せい化試験に準じて測定した。

押出し加工性は配合物をASTM-2236に準じ、径50mm押出し型を用い、スクリュー温度160°C、ヘッド温度80°C、回転数30 rpm、ガーベイダイで押し出しを実施し、押し出し品の裏およびエッジ状態を目視で判定し、次の基準で評価した。

基	エッジ状態
○ なめらか	良好
△ やや凹凸あり	若干不良
× さきぐれ又は凸凹あり	不良
ブリードなし	ブリードなし
△ 若干ブリード気味	ブリード気味

3 1

3 2

×：ブリードあり

耐サワーガソリン性はウロイルバーオキサイド2.5gを、Pue-1-C(イソオクタン:トルエン=1:1(容積比)の混合溶剤)97.5gに溶かした液に、試験片を70°Cで24時間浸漬することを1サイクルとし、各サイクル後に試験片を取り出した。100°Cで15時間減圧乾燥した後、テンションで引張り試験を実施し、オリジナル引張り特性と比較した。

耐サワーガソニール性はPue-1-Cの代わりに、Pue-1-Cとメタノールの混合溶剤(容積比で、Pue-1-C:メタノール=85:15)を用いた以外は、耐サワーガソリン性の評価法と同様にして評価した。

評価結果を表-3に示した。

表-3の結果から、本発明のゴム組成物は、耐ガソリン性、耐ガソニール性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソニール性、耐熱性に優れ、更に引っ張り強さ、伸び、耐ガソリン性-耐寒性のバランスに優れ、押し出し加工性にすぐれたゴム組成

物を提供し得ることが分かる。

(以下省略)

3 3

3 4

冀版62-23684190

单位：毫升/升

*7 N-シクロヘキサ-2-エノン-2-スルホン酸
*8 ナトロエチルトリメチルシリル
*9 ナトロエチルトリメチルシリル
*10 ナトリウムアセト酸
*11 9-ビス-(1-アクリルアセト酸)ベンゼン
*12 9-ビス-(1-アクリルアセト酸)ベンゼン

卷之三

2

苏烟82-236841(1)

封局号62-236841(12)

卷一

特開昭62-236841(12)

5. 発明の効果

本発明のゴム組成物は、耐ガソリン性、耐サワーガソリン性、耐ガソール性、耐熱性に優れ、更に引張り強さ、伸び、耐ガソリン性-耐熱性のバランスに優れ、押出し加工性も良好な加硫可能なゴム組成物である。

平成昭正告(台風)

昭和61年8月7日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示

特開昭61-079452号

2. 発明の名称

ゴム組成物

3. 説明をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区築地二丁目11番24号

名 な (11) 日本合成ゴム株式会社

連絡先 東洋社長 吉光 久

電話(03)541-4111(代)



4. 納正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の部

5. 説明の内容

方式
審査

(1)明細書第7頁第16行中の
「アルコキシ置換エステル化合物」を「アルコキシ置換アルキル
エステル化合物」に訂正する。

(2)同第23頁第12~18行中の
「ジ-(ブトキシ-エトキシ-エチル)アジピン酸エステル誘導
体化合物」を「ジ-(ブトキシ-エトキシ-エチル)アクリペート
などのアリピン酸エステル誘導体化合物」に訂正する。

(3)同第36頁の表-2の
「(S)プレスキュア-条件 時間(分)」の欄における、実施例2
の欄の「6.0」を「3.0」に、実施例3の欄の「3.0」を「6.0」に訂
正する。

以上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.